



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN

MEMOIRE

Présenté à la
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de
MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par
Mr. BELKADI ZAKARIA

Sur le thème

*Synthèse d'isoxazole-5(4H)-ones à partir des aldéhydes sur
des nano catalyseurs hétérogènes*

Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	Mme.BEDRANE Sumeya	<i>Professeur</i> à l'Université de Tlemcen
Encadreur	Mlle.AMEUR Nawel	<i>MCB</i> à l'école supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran
Examineurs	Mme. CHERIF Leila	<i>Professeur</i> à l'Université de Tlemcen
	Mr.BENABDALLAH Mohamed	<i>MCB</i> à l'Université de Tlemcen

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

Dédicaces

A tout ma famille

Et à tout ceux qui me cher ...

Zakaria

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur Choukhou -Braham Nouredine, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Dr. AMEUR Nawel Maître de conférences à l'école supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran, pour la qualité de son encadrement, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Madame Merad-Bedrane Sumeya Professeur à L'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier très sincèrement Madame Leïla. Chérif - Aouali Professeur à L'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également monsieur BENABDALLAH Mohamed Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO).

Enfin, je remercie également le professeur Redouane Bachir, Pr. Abderrahim Choukhou-Braham, Dr. Rekkab Ilhem, Dr. Bendahou Karima, et tous mes professeurs qui m'ont aidé à accomplir jusqu'ici toutes les années de ma formation.

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Référence bibliographiques</i>	02

Chapitre I.

Etude bibliographique

<i>Introduction</i>	03
<i>I.1. L'oxyde de titane</i>	03
<i>I.2. L'argile de Bentonite</i>	03
<i>I.2.a. Propriété de gonflement</i>	03
<i>I.2.b. Capacité d'échange cationique (CEC)</i>	04
<i>I.2.c. Propriétés colloïdales</i>	04
<i>I.2.d. Rôles des cations compensateurs</i>	04
<i>I.3. Propriétés des catalyseurs à base des nanoparticules d'argent</i>	05
<i>I.3.a. Propriété de l'argent</i>	05
<i>I.4. Synthèse des dérivés de l'isoxazole 5(4H)-one</i>	06
<i>I.4.a. Réaction générale</i>	06
<i>I.4.b. La synthèse du (Z) -3-méthyl-4-benzylméthylène-Isoxazol-5 (4H) -ones en présence d'acide citrique</i>	06
<i>I.4.c. Mécanisme réactionnel</i>	07
<i>I.4.d. Optimisation des conditions réactionnelles</i>	07
<i>I.4.e. Synthèse de (Z) -4-arylméthylidène -3-méthyl-isoxazol-5 (4H) -ones avec différents aldéhyde</i>	08
<i>I.4.f. L'effet de la nature du solvant sur la synthèse du cycle isoxazolique</i>	08
<i>I.5. Conclusion de l'étude bibliographique</i>	09
<i>Référence bibliographiques</i>	10

Chapitre II

Techniques expérimentales

<i>Introduction</i>	
<i>II.1 .Techniques expérimentales</i>	12
<i>II.1.a. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	12

Sommaire

<i>II.1.b. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T.....</i>	<i>13</i>
<i>II.1.d. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i>	<i>16</i>
<i>II.1.e. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire</i>	<i>17</i>
<i>II.2.Produits utilisés.....</i>	<i>18</i>
<i>II.3.Préparations des matériaux.....</i>	<i>18</i>
<i>II.3.a. Préparation des supports.....</i>	<i>18</i>
<i>II.3.a.1.Préparation des nanotubes d'oxyde de titane.....</i>	<i>18</i>
<i>II.3.a.2. Traitement de l'argile.....</i>	<i>19</i>
<i>II.3.a.2.1.Purification.....</i>	<i>19</i>
<i>II.3.a.2.2.Acidification de l'argile.....</i>	<i>20</i>
<i>II.4.Préparation des catalyseurs à base d'argent par dépôt précipitation à l'urée (DPU).....</i>	<i>20</i>
<i>II.5. Synthèse d'izoxazole-5(4H)-ones par procédé one pot.....</i>	<i>21</i>
<i>II.6.Calculs des rendements.</i>	<i>22</i>
<i>Référence bibliographiques..</i>	<i>23</i>

Chapitre III

Résultats et discussions

<i>Introduction</i>	<i>24</i>
<i>III.1.Caractérisation matériaux préparés.</i>	<i>24</i>
<i>III.1.a. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR).....</i>	<i>24</i>
<i>III.1.b. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX).....</i>	<i>24</i>
<i>III.1.c. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....</i>	<i>26</i>
<i>III.2.Résultats des tests catalytiques</i>	<i>28</i>
<i>III.2.1. Effet du catalyseur.....</i>	<i>28</i>
<i>III.2.1.a.Réaction avec les catalyseurs à base d'argent</i>	<i>29</i>
<i>III.2.2. Caractérisation de 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)- Isoxazol-5 (4H)–ones par RMN</i>	<i>31</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>32</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>33</i>

Introduction

Introduction générale

Les réactions à composants multiples (MCR) ont reçu beaucoup d'attention dans le domaine de la chimie organique synthétique et médical^[1]. Par conséquent, les réactions de planification qui permettent la formation de multi-liaisons est l'un des principaux défis dans le domaine de l'environnement et la synthèse organique^[2]. L'approche des MCR offre un certain nombre d'avantages : des transformations classiques (temps de réaction plus courts avec des rendements de produit plus élevés, des coûts plus bas)^[3].

Les échafaudages d'isoxazole sont des classes importantes de composés hétérocycliques ils sont nature et présentent une large gamme de produits biologiques et pharmaceutiques.

Ils ont des activités telles que les Anti-inflammatoire^[4], antibactérien^[5], antifongique^[6], Antitumoral^[7], antioxydant^[8], antivirale^[9], anti-tuberculeux^[10], anti-inflammatoires^[11], anti-VIH^[12], analgésiques^[13], antibiotique^[14].

Dans notre étude nous faisons valoriser une argile de type bentonite venant des gisements de Maghnia, vue des caractéristiques intéressantes de cette argile (capacité d'échange cationique, surface spécifique,..) nous utilisons cette argile comme support pour les nanoparticules d'argent.

Nous avons également préparé de l'oxyde de titane sous forme de nanotubes qui possèdent des surfaces spécifiques importantes. Par ailleurs, ces nanotubes vont être employés comme support oxyde pour les nanoparticules d'argent.

Le dépôt-précipitation à l'urée sera employé comme méthode de préparation des nanoparticules d'argent supportés à différentes teneurs : 0,5%, 2% et 5%.

Les catalyseurs préparés seront employés dans la réaction d'isoxazole.

Dans ce travail, nous présentons une étude bibliographique regroupant les propriétés de l'argile et l'oxyde de titane sous forme de nanotubes, ainsi que les propriétés des catalyseurs à base d'argent .et finalement les principaux travaux menés sur la synthèse d'isoxazole.

Dans la deuxième partie nous citons les méthodes de préparation des supports, des catalyseurs à base d'argent ainsi que les techniques expérimentales (DRX, IR, BET, RMN).

La 3^{ème} partie sera consacré aux principaux résultats et leurs interprétations. Finalement ont terminera par une conclusion générale.

Introduction générale

Référence bibliographiques :

- [1] A. Dömling and I. Ugi, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 3168-3210.
- [2] L. Brehm, J. S. Johansen and P. Krosgaardlarsen, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1992**, 2059-2063.
- [3] D. M. D'Souza and T. J. Mueller, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1095-1108.
- [4] T. Kwon, A. S. Heiman, E. T. Oriaku, K. Yoon and H. J. Lee, *Journal of medicinal chemistry* **1995**, *38*, 1048-1051.
- [5] M. S. Chande and U. S. Bhat, *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **2000**, *39*, 68-70.
- [6] C. B. Vicentini, C. Romagnoli, S. Manfredini, D. Rossi and D. Mares, *Pharmaceutical biology* **2011**, *49*, 545-552.
- [7] D. Chen, A. Shen, J. Li, F. Shi, W. Chen, J. Ren, H. Liu, Y. Xu, X. Wang, X. Yang, Y. Sun, M. Yang, J. He, Y. Wang, L. Zhang, M. Huang, M. Geng, B. Xiong and J. Shen, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2014**, *87*, 765-781.
- [8] A. Padmaja, C. Rajasekhar, A. Muralikrishna and V. Padmavathi, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *46*, 5034-5038.
- [9] B. Loh, L. Vozzolo, B. J. Mok, C. C. Lee, R. J. Fitzmaurice, S. Caddick and A. Fassati, *Chemical biology & drug design* **2010**, *75*, 461-474.
- [10] J. Mao, H. Yuan, Y. Wang, B. Wan, M. Pieroni, Q. Huang, R. B. Van Breemen, A. P. Kozikowski and S. G. Franzblau, *Journal of medicinal chemistry* **2009**, *52*, 6966-6978.
- [11] A. V. Adhikari, **2009**.
- [12] B.-L. Deng, M. D. Cullen, Z. Zhou, T. L. Hartman, R. W. Buckheit, C. Pannecoque, E. De Clercq, P. E. Fanwick and M. Cushman, *Bioorganic & medicinal chemistry* **2006**, *14*, 2366-2374.
- [13] H. Kan o, I. Adachi, R. Kido and K. Hirose, *Journal of medicinal chemistry* **1967**, *10*, 411-418.
- [14] S. L. Lawrence, V. Roth, R. Slinger, B. Toye, I. Gaboury and B. Lemyre, *BMC pediatrics* **2005**, *5*, 49.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Introduction :

Plusieurs solides à base de métaux nobles (Pt ,Pd ,Au ,Ag) ^[1,2,3,4] ont été utilisés comme catalyseurs dans des réactions variées. Ces métaux sont actifs à basses températures mais leurs applications restent limitées à cause de leurs coûts relativement élevés. Il est ainsi nécessaire de trouver des catalyseurs moins chers, plus stables thermiquement et qui résistent à l'empoisonnement.

I.1. L'oxyde de titane :

TiO₂ est l'un des composés les plus étudiés dans la science des matériaux. grâce à certaines propriétés remarquables, il est utilisé dans plusieurs domaines :

La photocatalyse, Les cellules solaires,

Ces nanostructures des propriétés électroniques uniques, telles ;

- ✓ **Mobilité des électrons**
- ✓ **Grande surface spécifique,**

L'oxyde de titane est connu comme un matériau non toxique, environnemental résistant à la corrosion. Il est fréquemment utilisé dans la peinture, les pigments blancs et les agents de protection solaire^[5]. Le facteur clé est sa biocompatibilité exceptionnelle (ce qui explique son utilisation en médecine) ^[6]. En plus, il possède des propriétés ioniques et électroniques ^[7].

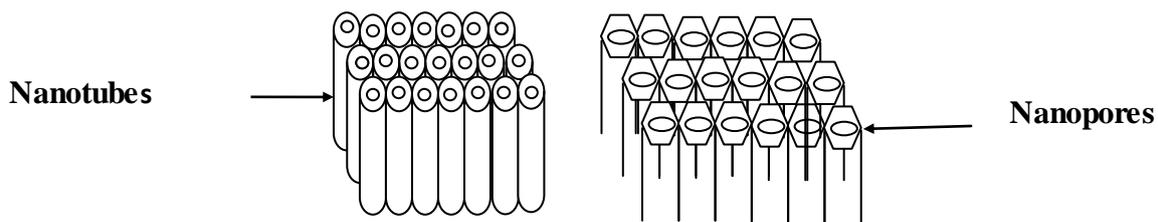


Figure 1 : Structures des nanotubes.

I.2. L'argile de Bentonite :

La bentonite a une origine volcanique et hydrothermale. Certaines bentonites sont riches en **sodium**, d'autres en **calcium**, **potassium** ou **magnésium**. Les bentonites à base de sodium sont dotées de très grandes capacités d'absorption des liquides et susceptibles de se transformer en gel à partir d'une certaine concentration ^[8].

En présence d'eau : la bentonite gonfle de 10 à 15 fois son volume initial et absorbe de 5 à 6 fois son poids en eau. Ayant la faculté de favoriser la pénétration des principes actifs à travers la peau. Appelée également terre à Foulon, la bentonite est aussi capable d'absorber les protéines et de réduire l'activité des enzymes ^[9], les bentonites riches en calcium sont utilisées au niveau de la sphère digestive alors que certaines sont incorporées aux cosmétiques ^[9]

Les propriétés que présente l'argile sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques, nous citons les plus importantes :

I.2.a. Propriété de gonflement :

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau ou des cations volumineux (**figure 2**). Ces derniers modifient la dimension des feuillets en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, par exemple : **les smectites**, **les vermiculites** et **les minéraux interstratifiés**. Ils offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses ^[10].

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique ; ce processus peut être influencé par la pression et la température de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer plus d'eau [10]. C'est grâce à cette propriété particulière que les argiles pontées ont connu le jour.

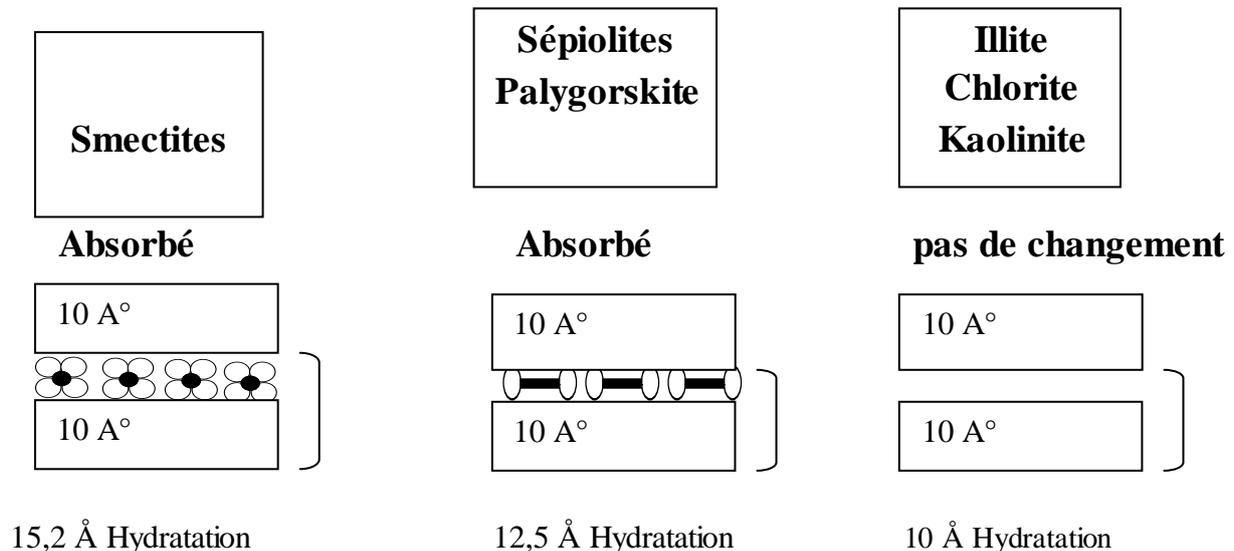


Figure 2 : Capacité d'adsorption de l'eau par les particules argileuses [11].

1.2.b. Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [12].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables ». De ce fait, la localisation des cations échangeables est un facteur très important [13], par exemple dans la Kaolinite les cations échangeables sont localisés sur les bords des particules alors que dans les autres argiles ils sont localisés partiellement sur les bords et les faces des particules [13].

1.2.c. Propriétés colloïdales :

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdale est traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [10].

1.2.d. Rôles des cations compensateurs :

Hendricks et al. [14] sont les premiers chercheurs qui se sont intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Ultérieurement, des études ont montrés l'existence de deux groupes de cations compensateurs [15] :

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosicates présentent des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

I.3. Propriétés des catalyseurs à base des nanoparticules d’argent :

L’argent n’est pas spécialement reconnu pour la force de son pouvoir catalytique en comparaison avec d’autres métaux nobles comme l’or, le platine, le palladium etc... Pourtant son coût plus faible a incité les chercheurs à l’utiliser dans diverses réactions catalytiques [16]. Récemment, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l’étude des catalyseurs à base d’argent vu les propriétés [17,18,19,20].

L’activité des catalyseurs à base d’argent dépend principalement de la taille des particules d’argent [21,22], de leur l’état d’oxydation [23,24] et la nature de support employé [17,25].

D’après la littérature [16, 26] la méthode de déposition-précipitation permet de former des nanoparticules de métal qui sont responsables de l’activité catalytique importante de ces catalyseurs comparée à celle des solides préparés par d’autres méthodes(l’imprégnation) (tableau1).

Le tableau montre que la taille des particules d’argent préparées par un Dépôt précipitation est plus faible en la comparant avec celles préparées par imprégnation[16].

Tableau 1 : Effet de la méthode de préparation sur la taille des particules d’argent.

Teneur théorique	Tailles des particules (nm)	
	Ag ⁰	
	DP	IMP
1% Ag/CeO ₂	n.d	n.d
3% Ag/CeO ₂	n.d	n.d
10% Ag/CeO ₂	n.d	74,2
12% Ag/CeO ₂	n.d	65,6
15% Ag/CeO ₂	58,8	70,2

n.d : Non déterminer.

DP : Dépôt précipitation.

IMP : Imprégnation.

I.3.a. Propriété de l’argent :

Une propriété majeure des métaux à l’échelle nanométrique présente une résonance de plasmon [16, 27]. Lorsqu’ils sont excités (argent) par une onde électromagnétique de longueur d’onde «λ », une polarisation induite parait à la déformation du nuage électronique et il y’a apparition de charges nettes à la surface (figure 3). Ces charges du métal se mettent à osciller collectivement. Un phénomène de résonance des plasmons de surface se produit, à condition que la fréquence de l’onde incidente corresponde à la fréquence propre de ces oscillations [27].

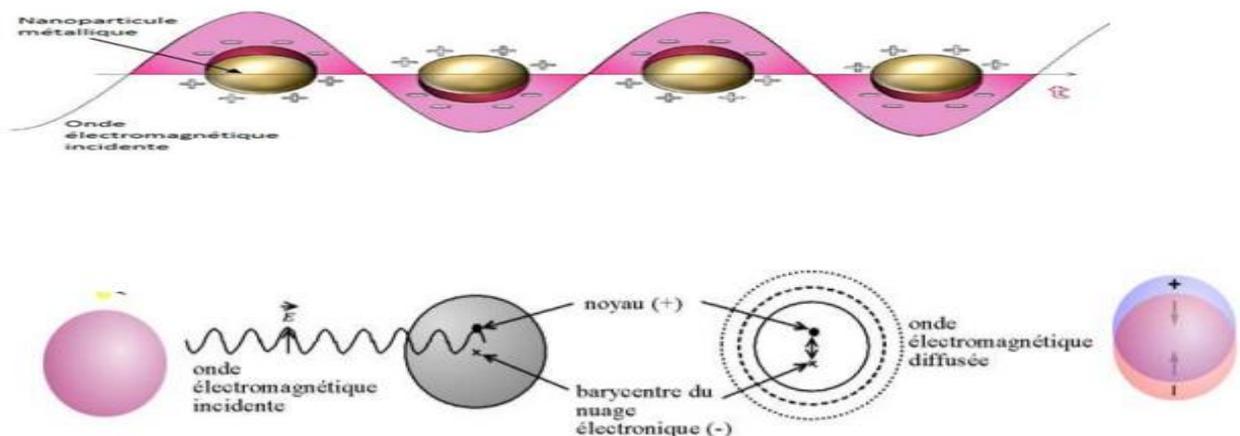


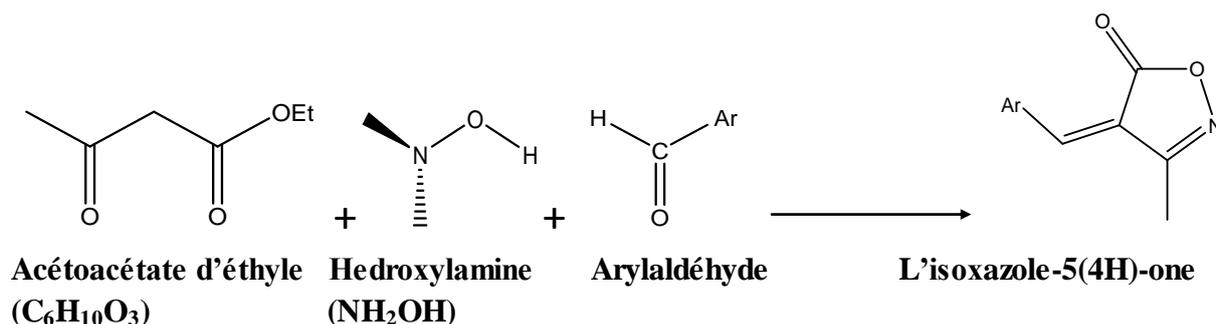
Figure 3 : Nanoparticule excitée par une onde électromagnétique ; polarisation de la nanoparticule [27].

I.4. Synthèse des dérivés de l'isoxazole 5(4H)-one:

I.4.a. Réaction générale :

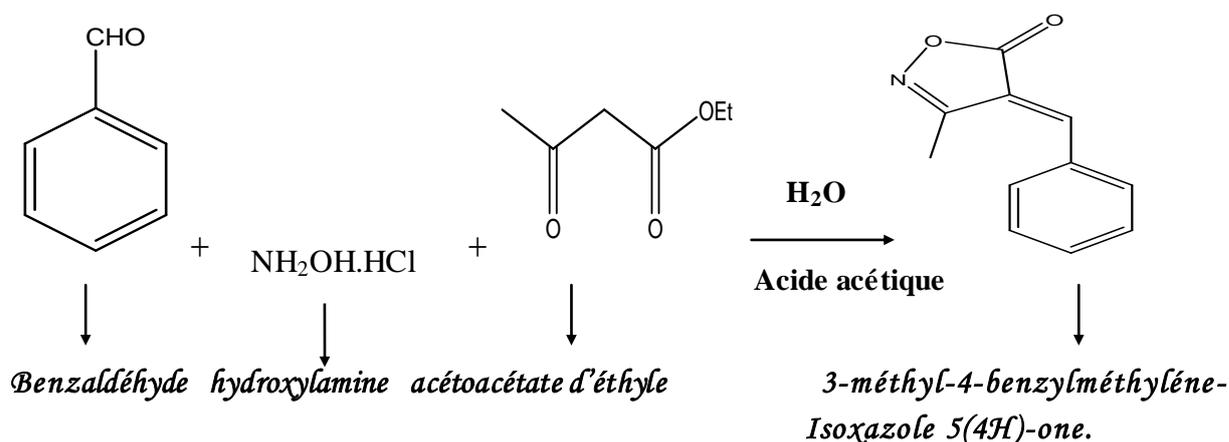
Les dérivés d'isoxazole ont suscité un intérêt croissant car ils rentrent dans la fabrication de plusieurs produits pharmaceutiques et thérapeutiques(anti-inflammatoires, anti-bactérienne,...)^[28].

La réaction de multi composant de l'isoxazole-5(4H)-one et comme suit :

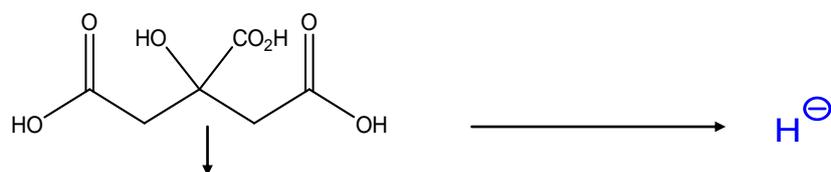


I.4.b. La synthèse du (Z) -3-méthyl-4-benzylméthylène-Isoxazol-5 (4H) -ones en présence d'acide citrique :

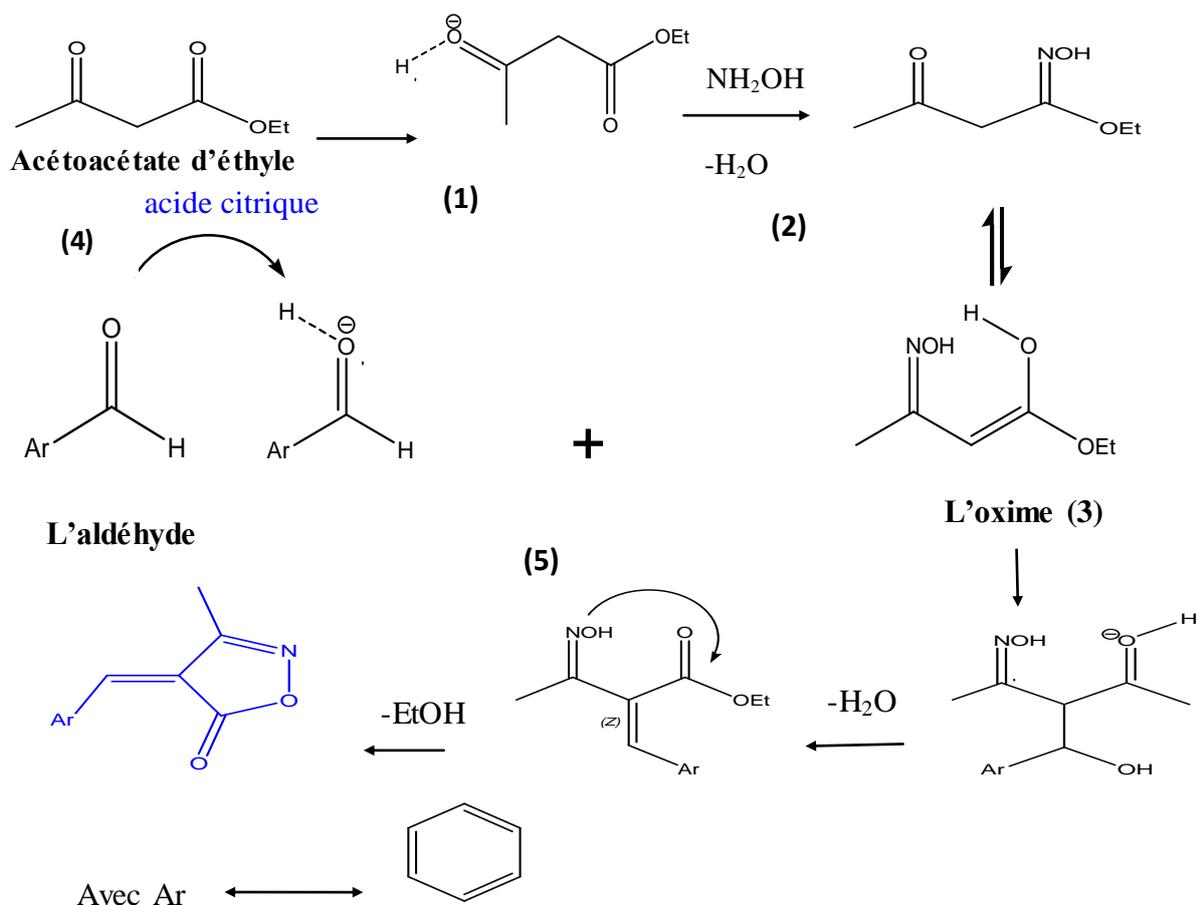
La synthèse du aryl-3-méthylisoxazol-5 (4H) -one implique un couplage d'aldéhydes aromatiques avec l'acétoacétate d'éthyle et l'hydroxylamine. Ce procédé a été mis en œuvre par différents réactifs et catalyseurs, en utilisant l'eau comme solvant et acide acétique comme catalyseurs^[29].



I.4.c. Mécanisme réactionnel :



2-hydroxypropane-1,2,3-tri-acide citrique.



- (1) \longrightarrow L'acide citrique proton l'acétoacétate d'éthyle,
 (2) \longrightarrow L'élimination d'eau après l'ajoute de l'hydroxylamine pour former l'oxime qui est en équilibre (3).
 (4) \longrightarrow l'acide proton l'aldéhyde ce qui donne une condensation de Knoevenagel
 (5) \longrightarrow Cyclisation intramoléculaire pour obtenir le **3-méthyl-4-benzylmethylène-Isoxazole 5(4H)-one**.

1.4.d. Optimisation des conditions réactionnelles :

Dans la littérature^[29] la préparation de diverses arylméthylidène-isoxazole-5 (4H) - ones à partir de la réaction entre un aldéhyde aromatique, le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétoacétate d'éthyle (EAA) catalysé par l'acide citrique. Pour déterminer les conditions réactionnelles optimales, différentes quantités d'acide citrique (0,2 mmol) (Tableau 2) ont été varié ^[29].

Tableau 2 : Optimisation des conditions réactionnelles pour la synthèse de (Z)-4-benzylidène-3-méthylisoxazol-5 (4 H)-one.

Réaction	Acide citrique (g)	Temps (min)	Rendements (%)
1	0	10	30
2	0,25	10	50
3	0,5	10	70
4	1	8	90
5	2	7	90

La quantité du catalyseur est importante dans la réaction de synthèse d'isoxazole 5(4H)-ones. la réaction sans catalyseur donne un rendement de 30%. la présence du catalyseur entraîne une augmentation remarquable de la quantité du rendement. Avec 2 g de catalyseur un rendement de 90% est obtenu dans un temps de la réaction réduit^[29].

I.4.e. Synthèse de 4-arylméthylidène -3-méthyl-isoxazol-5 (4H) -ones avec différents aldéhyde :

Le but est d'étudier l'effet de la nature de l'aldéhyde sur la synthèse du cycle isoxazolique. Rikani et al. ^[29] ont fixé la quantité de l'acide citrique (1 mmol) utilisé en tant que catalyseur et ont varié les aldéhydes (**Tableau 2**) ^[29].

Des rendements variant entre 70 et 96 % ont été obtenus selon la nature de l'aldéhyde employé. Avec l'éthylène phényle, un rendement maximal est obtenu qui atteint 96% ; ce qui peut être expliqué par liu et al^[30].

Tableau 2 : Effet de la nature des aldéhydes.

Réaction	Produit	Temps (min)	Rendements (%)
1	ph	8	90
2	4-MeO-Ph	5	90
3	2-MeO-Ph	5	85
4	Ph-CH=CH	6	96
5	3-Br-Ph	24	70
6	4-Me2N-Ph	5	90
7	4-Me-Ph	6	80

I.4.f. L'effet de la nature du solvant sur la synthèse du cycle isoxazolique :

H. Kiyani et al.^[31] ont également étudié la réaction à trois composants en employant le du 4-hydroxybenzaldéhyde, chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétoacétate d'éthyle en employant du NBS comme catalyseur. Les effets des quantités de catalyseur et des solvants sont regroupés dans le tableau 3.

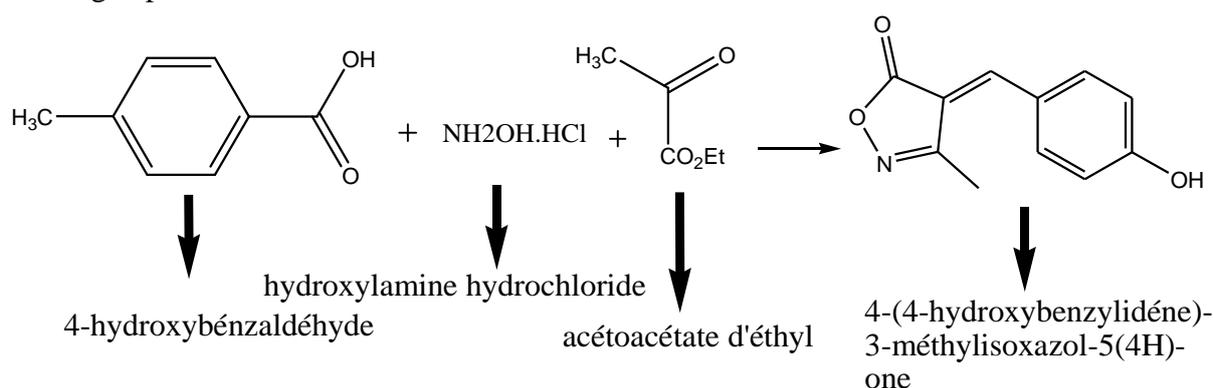


Tableau3 : Effet de la nature du solvant et la quantité du catalyseur sur le rendement.

Réaction	Solvant	NBS (% molaire)	Temps (min)	Rendements (%)
1	H ₂ O	-	120	Trace
2	H ₂ O	1	120	80
3	H ₂ O	2,5	110	91
4	H ₂ O	5	100	95
5	H ₂ O	10	120	Trace
6	H ₂ O	15	120	Trace
7	C ₂ H ₅ OH	5	120	45
8	Acétone	5	120	15
9	Hexane	5	120	21
10	1,4-Dioxane	5	120	20

NBS : N-bromosuccinimide.

Les rendements obtenus varient de 80 à 95%. Le meilleur rendement été obtenus avec 5 mol % de NBS, en le comparant avec d'autres quantités (Tableau 3).

La réaction dans l'eau génère le meilleur rendement et la réaction se fait dans un temps réduit ^[31]. On conclut que l'eau est le meilleur solvant pour cette réaction.

I.5. Conclusion de l'étude bibliographique :

La synthèse des isoxazole 5(4H)-one implique un couplage d'aldéhyde aromatique avec l'ester et l'hydroxylamine en présence de l'eau (meilleur solvant) et l'acide citrique et un catalyseur commode pour la préparation des dérivées d'alkylation d'isoxazol-5 (4 H)-one.

Notre but est la préparation des catalyseurs hétérogènes (Ag supporté sur TiO₂ et argile) avec différentes teneurs (0,5%-2%-5%) préparés par un dépôt précipitation (DPU). Nous allons employé ces catalyseurs dans la synthèse des isoxazol 5(4H)-ones.

Références bibliographiques :

- [1] J. Zhu, T. Wang, X. Xu, P. Xiao and J. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *130*, 197-217.
- [2] S. Huang, C. Zhang and H. Hong, *Journal of Environmental Sciences* **2009**, *21*, 985-990.
- [3] X. Yicheng, W. Yanhua, Z. Yan, S. Ying, Z. Jiaqi, J. JIANG and J. Zilin, *Chinese Journal of Catalysis* **2012**, *33*, 1871-1876.
- [4] S. Chrétien, S. K. Buratto and H. Metiu, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2007**, *11*, 62-75.
- [5] A. Boudier, C. Darcel, F. Flachsmann, L. Micouin, M. Oestreich and P. Knochel, *Chemistry—A European Journal* **2000**, *6*, 2748-2761.
- [6] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2904-2939.
- [7] W. Liu, J. Gao, F. Zhang and G. Zhang, *Materials transactions* **2007**, *48*, 2464-2466.
- [8] E. Cereda, M. Attolini, E. Bellora and A. Donetti, *Tetrahedron Letters* **1982**, *23*, 2219-2222.
- [9] K. Jericho, C. Darcel and E. Langford, *Canadian Journal of Comparative Medicine* **1982**, *46*, 293.
- [10] N. BELAIDI, **2010**.
- [11] S. KHERBOUCHE, **2011**.
- [12] A. Ruellan and J. Delétang, **1983**.
- [13] A. AMIRI in *Préparation et caractérisation du vanadium supporté sur la bentonite activée par acide. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'épxydation de cyclohexene*, Vol. **2014**.
- [14] S. B. Hendricks, R. Nelson and L. Alexander, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1457-1464.
- [15] K. Faisandier, C. Pons, D. Tchoubar and F. Thomas, *Clays and Clay Minerals* **1998**, *46*, 636-648.
- [16] M. Skaf in *Comparaison physico-chimique et des [sic] activités catalytiques dans les réactions d'oxydation entre deux séries de catalyseurs Ag/CeO₂ préparés par imprégnation et dépôt-précipitation*, Vol. Dunkerque, **2013**.
- [17] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang and J. Gao, *Chemical engineering journal* **2013**, *229*, 522-532.
- [18] D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu and J. Wu, *Catalysis today* **2011**, *175*, 338-345.
- [19] S. Imamura, H. Yamada and K. Utani, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *192*, 221-226.
- [20] C. Shi, M. Cheng, Z. Qu and X. Bao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *235*, 35-43.
- [21] L. Zhang, C. Zhang and H. He, *Journal of Catalysis* **2009**, *261*, 101-109.
- [22] W. Menezes, V. Zielasek, K. Thiel, A. Hartwig and M. Bäumer, *Journal of Catalysis* **2013**, *299*, 222-231.
- [23] L. Jin, K. Qian, Z. Jiang and W. Huang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *274*, 95-100.
- [24] X. Zhou, C. Hu, X. Hu and T. Peng, *Journal of hazardous materials* **2012**, *219*, 276-282.
- [25] A. Chongterdtoonskul, J. W. Schwank and S. Chavadej, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *358*, 58-66.
- [26] X. Liu, X. Wang, X. Guo and G. Li, *Catalysis today* **2004**, *93*, 505-509.
- [27] a) S. K. Ghosh and T. Pal, *Chemical reviews* **2007**, *107*, 4797-4862; b) M. Dribe, E. Rinnert, F. Colas, M.-P. Crassous, N. Thioune, C. David, M. de la Chapelle and C. Compère, *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, 1-7.
- [28] Q. Liu and Y.-N. Zhang, *Bull. Korean Chem. Soc* **2011**, *32*, 3559-3560.
- [29] A. B. Rikani and D. Setamdideh, *Oriental Journal of Chemistry* **2016**, *32*, 1433-1437.

[30] Q. Liu and X. Hou, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2012**, *187*, 448-453.

[31] H. Kiyani, A. Kanaani, D. Ajloo, F. Ghorbani and M. Vakili, *Research on Chemical Intermediates* **2015**, *41*, 7739-7773.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes de caractérisation employées au cours de notre étude, les méthodes de préparation des catalyseurs ; ainsi que la méthode de synthèse de l'isoxazole-5(4H)-one.

II.1 .Techniques expérimentales :**II.1.a. Diffraction des rayons X (DRX):**

La diffraction des rayons X est une méthode classique de caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes et de mettre en évidence l'écartement entre les feuillets des argiles et de détecter la présence d'autres phases. Du fait du caractère bidimensionnel du réseau de la montmorillonite on n'observe sur les diffractogrammes de rayons X que les raies **(hk0)**, **(0k0)** et **(001)**, qui sont les raies les plus intenses et qui correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets et sont donc représentatives des distance réticulaire d_{001} (faible angle).

Les distances réticulaires déduites de la position des raies permettent en soustrayant l'épaisseur des feuillets d'accéder aux distances interfoliaires qui augmentent lors de l'intercalation.

Les raies correspondant aux plans (hk0) et (0k0) sont représentatives de la structure du feuillet de l'argile et peuvent être exploitées afin d'évaluer la stabilité du réseau lors des traitements thermiques ^[1].

Cette technique de caractérisation se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où :

θ (°) : angle de diffraction de rayons se traduisant par une raie d'intensité I.

d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl).

λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé.

n (nombre entier) : ordre de diffraction.

Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées :

Méthode des plaquettes orientées : une suspension argileuse est évaporée sur une plaquette en verre à température ambiante, on obtient ainsi une orientation préférentielle des particules selon les plans (001) des feuillets. Ces raies apparaissent plus intenses que dans le cas des poudres ^[1].

Méthodes des poudres : par cette technique, aucune direction particulière n'est privilégiée, ce qui permet de mettre en évidence le désordre des feuillets les uns par rapport aux autres ^[1].

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une bande fine. Cette poudre est déposée sur un porte-échantillon. l'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. le port-échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'augmenter les possibilités de détraction. les conditions d'analyses peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les diffractogrammes sont enregistrée à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 20° et 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s. les analyses ont été effectuées au sein de notre laboratoire ; LCSCO à université de Tlemcen.



Figure 1: Diffractomètre des rayons X (DRX) Rigaku Mini Flex 600

II.1.b. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T :

a) Adsorption physique sur les solides :

1- Phénomène d'adsorption :

A l'interface solide-gaz, les molécules provenant de la phase gazeuse peuvent soit rebondir sur la surface du solide, conformément au modèle simple de la théorie des gaz, soit se fixer à la surface pendant un temps plus ou moins long entraînant une surconcentration ou une quantité en excès à la surface du solide. Lorsque les forces mises en jeu ne font intervenir que des forces intermoléculaires du type Van der Waals, il s'agit d'adsorption physique. Dans ce cas, l'énergie d'interaction « E_a » entre le solide (adsorbant) et la molécule adsorbée (adsorbat) est légèrement supérieure à l'énergie de liquéfaction « E_l » de l'espèce gazeuse. Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression « P » d'équilibre du gaz au dessus du solide. En pratique, on utilise la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77K$ dans le cas d'azote)^[2].

Les isothermes peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC^[3].

La figure 2 représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées:

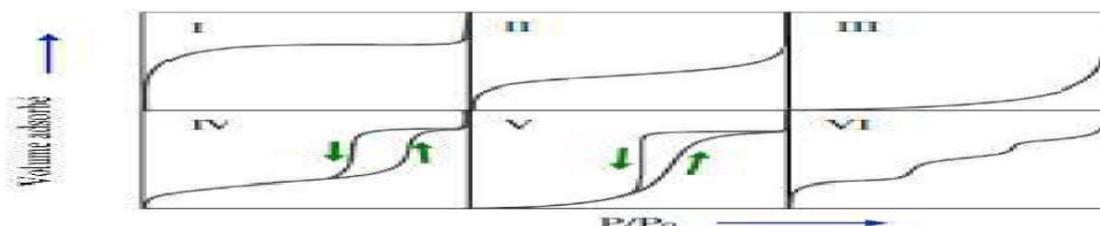


Figure2 : Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares: elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condense par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible: on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Les isothermes d'adsorption et de désorption sont souvent décalées. Ce phénomène d'hystérésis est dû à un mécanisme de remplissage et de libération des pores. La figure 3 présente les 4 types de boucles d'hystérésis^[2].

L'aire spécifique représente la surface accessible par unité de masse ($m^2.g^{-1}$). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) qui s'appuie sur l'équation BET suivante^[2]:

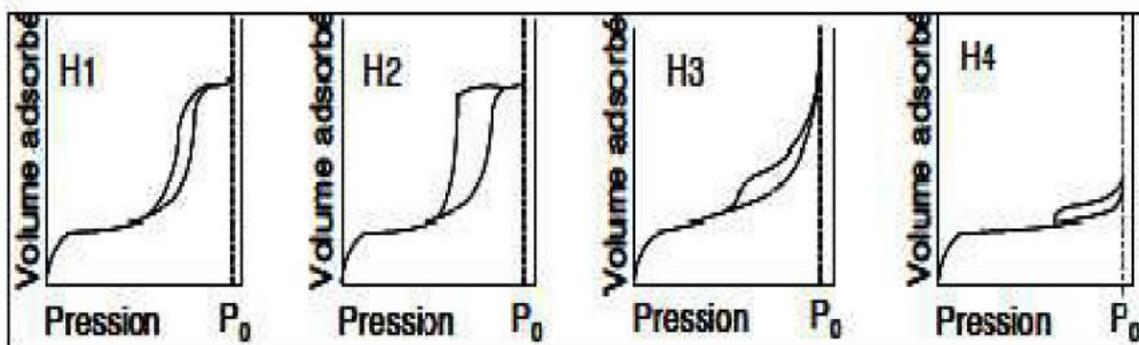


Figure 3 : Les quatre types de boucles d'hystérésis.

- _ Type H1 est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.
- _ Type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et dont les formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles).
- _ Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes (H4).

2- Microporosité :

Des solides microporeux possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm (zéolithes, charbons actifs, argiles...). Donc, la dimension des pores est du même ordre que celles des molécules adsorbées. Lors de l'adsorption, le remplissage de ces micropores s'effectue pour des pressions relatives très faibles (remplissage brutal en raison de la forte interaction adsorbat surface). Une fois les micropores remplis l'adsorption se poursuit à l'extérieur des micropores, sur la surface externe. Dans ce cas, les hypothèses de l'adsorption multicouches ne sont plus applicables.

En conséquence, l'équation BET ne peut plus être valablement utilisée pour mesurer l'aire spécifique. En fait, dans la pratique et pour des raisons de commodité, on continue toujours à caractériser un solide microporeux par son aire BET, car elle permet une comparaison et un classement rapide entre les divers échantillons. Plusieurs méthodes d'exploitation des isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la microporosité. Ainsi une isotherme « t-plot » permet d'accéder au volume microporeux « V_{micro} » et à la surface externe « S_{ext} » simultanément. Elle considère que l'augmentation du volume adsorbé correspond à l'accroissement d'un film physisorbé d'épaisseur $t = f(P/P_0)$ sur la surface externe non poreuse.

L'épaisseur de ce film peut être reliée de manière semi-empirique à P/P_0 par différentes isothermes modélisant l'adsorption sur un solide non-poreux de même nature^[2].

3- Mésoporosité :

Dans le cas des solides mésoporeux, l'adsorbat se condense dans les mésopores pour des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante P_0 . De même, lors de la désorption, l'évaporation du liquide hors des pores s'effectue à des pressions plus faibles que P_0 et la courbe de désorption ne suit pas celle de l'adsorption. Cet écart est attribuable à la pression capillaire qui empêche le gaz condensé de se désorber à la même pression que lors de l'adsorption. L'équation de Kelvin renseigne sur la tension de vapeur P régnant à la surface d'un liquide dans un capillaire. Elle peut s'exprimer par la relation suivante:

$$\ln P/P_0 = f \cdot \gamma \cdot V_m / r_p \cdot R \cdot T$$

V_m : volume molaire du liquide.

r_p : rayon du ménisque.

γ : tension superficielle.

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits.

f : facteur dépendant de la forme des pores.

Cette relation indique que dans un pore de rayon r , la vapeur se condense à une pression inférieure à la pression saturante P_0 lors de l'adsorption et que lors de la désorption, le liquide

ne commence à s'évaporer que si la pression devient égale à P . Il ne faut cependant pas oublier que la paroi va se recouvrir avant que la condensation ne se produise. Elle aura lieu pour un rayon apparent plus faible que le rayon réel r_p , la différence entre ces valeurs étant l'épaisseur de la monocouche adsorbée t . Des lors, l'équation de Kelvin devient:

$$\ln P/P_0 = f \cdot \gamma \cdot V_m / r(p-t) \cdot R \cdot T$$

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda ou méthode BJH est la plus utilisée pour calculer la distribution de la taille des pores. Elle est appliquée à la branche de désorption de l'isotherme

et est basée sur l'équation de Kelvin. Cette méthode suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et tient compte de la variation de l'épaisseur de la couche d'adsorption dans les grands pores. Elle permet de relier, pour un rayon de pore calculé, le volume adsorbé pour une pression P , or, la dérivée du volume par rapport au rayon de pore en fonction de ce dernier donne l'allure de la distribution de la taille de pores ($dV/dr = f(r)$)^[2].

4-Méthode BET :

L'aire spécifique représente la surface accessible par unité de masse ($m^2.g^{-1}$). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) qui s'appuie sur l'équation BET suivante^[2] :

$$X/Va(1-X) = 1/(Vm.C) + X*(C-1)/Vm.C$$

X: pression relative comprise entre 0,05 et 0,3.

Va: volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

Vm : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant.

C : constante d'adsorption du gaz utilisé.

A partir de cette équation, on peut déterminer les valeurs C et Vm. Donc, on peut ainsi obtenir l'aire SBET en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur s de la surface occupée par une molécule de l'adsorbant. Dans le cas de l'azote ($\delta N_2 = 16,2.10^{-20} m^2$), cas le plus courant, l'aire spécifique SBET ($m^2.g^{-1}$) est calculée selon l'équation suivante :

$$SBET = 4,37. 10^6 * Vm$$

Condition d'analyse :

Les mesures ont été réalisées au sein de notre laboratoire ; LCSCO à l'Université de Tlemcen à l'aide d'un appareil de type Nova 1000 e (quantachrome instrument). La température de dégazage est $250C^\circ$ pendant 2 h.



Figure4: Appareil micromeritics NOVA 1000^e.

II.1.d. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié^[4].

II.1.d.a. Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons

moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

II.1.d.b. Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse . L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine d'infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 series qui se trouve dans notre laboratoire ; LCSCO à l'université de Tlemcen.



Figure5: Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

II.1.e. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques .

II.1.e.a. Principe

Le principe de la RMN du proton (RMN¹H) consiste à :

- ✓ Utilisé un champ magnétique H_0 pour orienter les « spins » nucléaires des atomes ;
- ✓ Exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins ;
- ✓ Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

II.1.e.b. Appareillage

Les éléments suivants sont indispensables pour constituer un spectromètre:

- Un **aimant** pour produire un champ statique H_0 .
- Une **source** de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur).

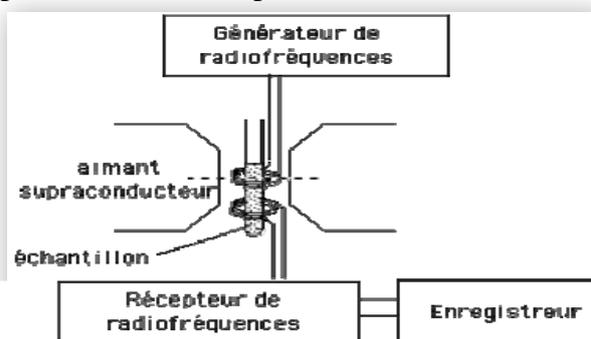


Figure 6: Appareillage de RMN ¹H.

- Une unité de balayage de fréquence dans tout le domaine des absorptions.
- Une cellule contenant l'échantillon.
- Un enregistreur qui trace l'énergie absorbé en fonction de la fréquence.

II.1.e.c. Echantillonnage

Pour l'étude en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant. La quantité de produit nécessaire pour la RMN du proton est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans un tube en verre mise en rotation au centre d'une bobine magnétique.

Le solvant choisi doit être dépourvu d'hydrogènes. En effet les protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné.

II.2.Produits utilisés :

Les caractéristiques des produits que nous avons utilisé au cours de nos études sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Fournisseurs	Pureté %	Propriétés
Oxyde de titane (TiO ₂), P25	SGMA-ALDRICH	99,5	Solide blanc ; M=236 g/mol
p-Tolualdehyde (C ₈ H ₈ O)	FLUKA	98,0	M=120,15 g/mol
Acétoacétate d'éthyle (C ₆ H ₁₀ O ₃)	SGMA-ALDRICH	90,0	M=130 g/mol
Hydroxylamine-Hydrochloride (NH ₂ OH.HCl)	SGMA-ALDRICH	90,0	Solide blanc ; M=69,5 g/mol
Urée (CO(NH ₂) ₂)	BOICHEM	98,0	Solide blanc ; M=60 g/mol
Nitrate d'argent (AgNO ₃)	SIGMA-ALDRICH	99,0	Solide blanc ; M=169,87 g/mol

II.3.Préparations des matériaux :

II.3.a. Préparation des supports :

II.3.a.1.Préparation des nanotubes de l'oxyde de titane :

Pour la préparation des nanotubes de TiO_2 nous avons suivi le protocole décrit par wen liu et al.^[5].

Typiquement, 4,04 g TiO_2 (poudre pur) ont été mélangées avec 60 mL d'une solution de NaOH (10 mol/L). Le mélange a été mit dans un autoclave en Téflon ; la température est menée à 120 °C et laissé pendant 20 h. Le solide récupéré est lavé avec de l'eau distillée, puis rincé avec une solution de HCl (0,1 mol/L), et avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteint environ 7 (neutre)^[5].

On a utilisé deux types d'oxyde de titane : TiO_2 (P25) commercial qui est un mélange d'anatase et de rutile (80%, 20%, respectivement), et TiO_2 préparé par voie sol gel par AMEUR N^[5].

II.3.a.2. Traitement de l'argile :

La bentonite (extraite de Maghnia) passe par deux étapes de traitement:

II.3.a.2.1.Purification :

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines indésirables (quartz, feldspath, calcite, ...).

Ce procède est réalisé selon le mode opératoire suivant:

- ❖ Dans un bécher on mélange 15 g d'argile pur avec 1,5 L d'eau distillée, le mélange est mit sous agitation pendant 2 h,
- ❖ Le mélange est par suit transmit dans une éprouvette (1 L) et est laissé pour se décanter durant une nuit.
- ❖ Par suit nous avons pris les 2/3 de la fraction supérieure, avec un écoulement lent pour éviter la perturbation du milieu, et après nous avons récupéré l'argile purifiée par centrifugation
- ❖ Enfin, l'argile récupérée est séchée à 80C°.

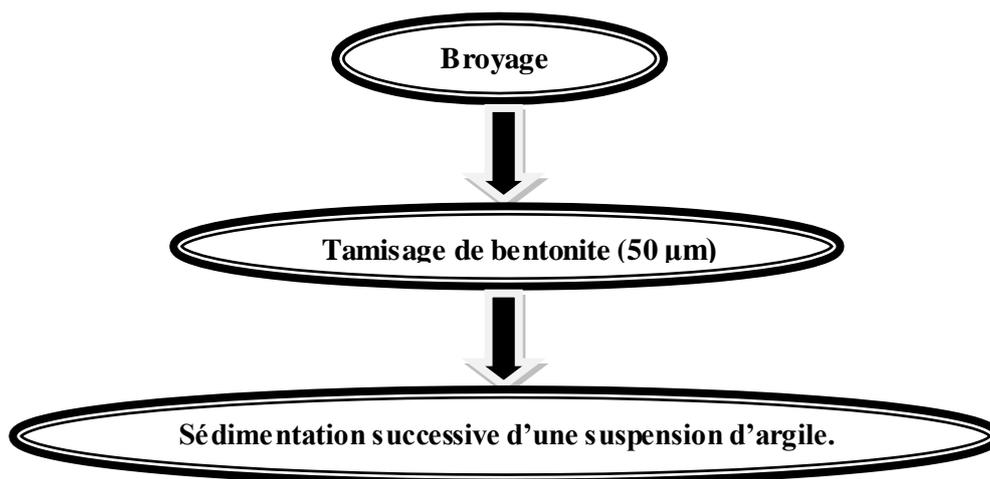


Figure 7: Etapes de purification de l'argile

La bentonite que nous avons choisi est formée de 75% à 80% de montmorillonite et de 5% à 10% de quartz et 3% à 5% de Feldspaths^[6].

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de la Bentonite de Maghnia sont donnés dans le Tableau 2^[6] :

Tableau 2: Analyse chimique de la Bentonite naturelle

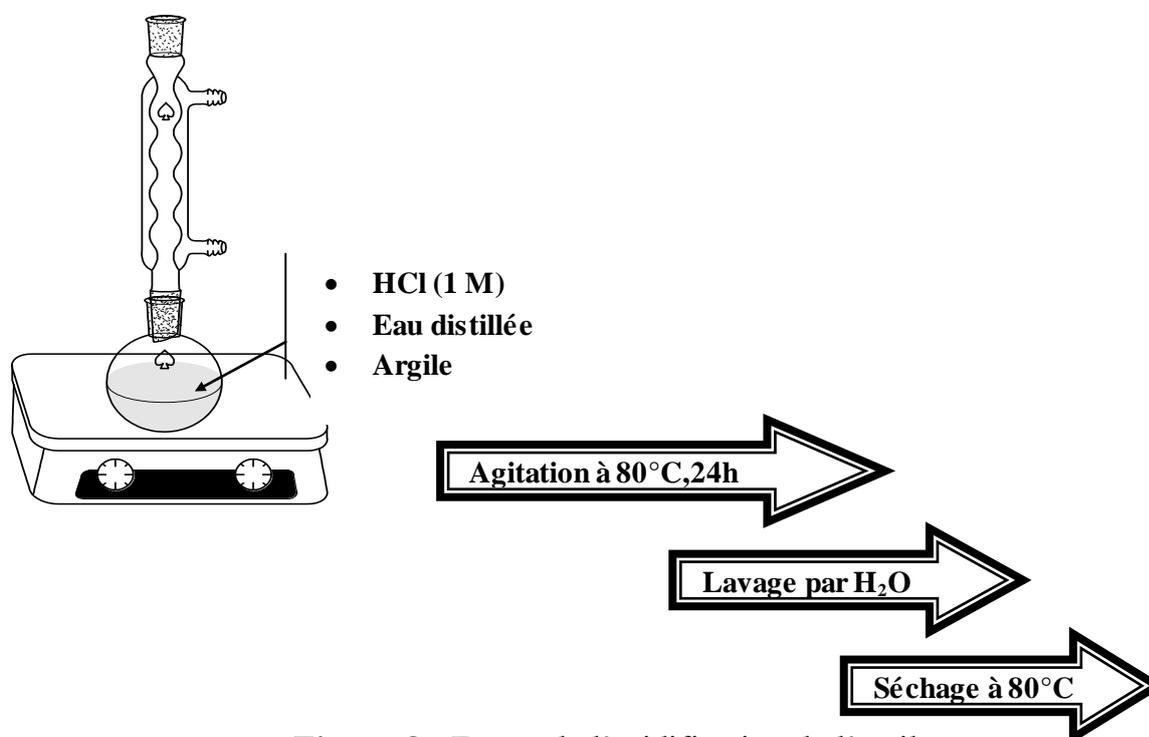
Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	Total
Roussel (%)	61,0	16,10	10,16	3,53	3,15	2,8	1,60	1,50	0,22	0,04	100,01

II.3.a.2.2. Acidification de l'argile :

L'activation par acide de l'argile est une étape importante qui mène à une surface spécifique plus grande; cela est dû essentiellement au remplacement des cations (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺...) par les ions H⁺.

Le protocole est décrit ci-dessous :

Dans un ballon muni d'un réfrigèrent, une quantité de HCl (1 M) et d'eau distillée, sont chauffés à 80°C pendant 4 h. Quand la température se stabilise, l'argile est ajoutée et laissée sous agitation pendant 24 h. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (élimination des ions chlorures) l'argile récupérée est séchée dans l'étuve à 80 C° (figure 8).

**Figure 8 :** Etapes de l'acidification de l'argile**II.4. Préparation des catalyseurs à base d'argent par dépôt précipitation à l'urée (DPU):**

On a réalisé les préparations des catalyseurs à base d'argent dans un ballon tricolle de 500 mL bien recouvert avec du papier aluminium afin d'éviter toute interaction avec la lumière, et plongé dans un bain de sable (figure 9).

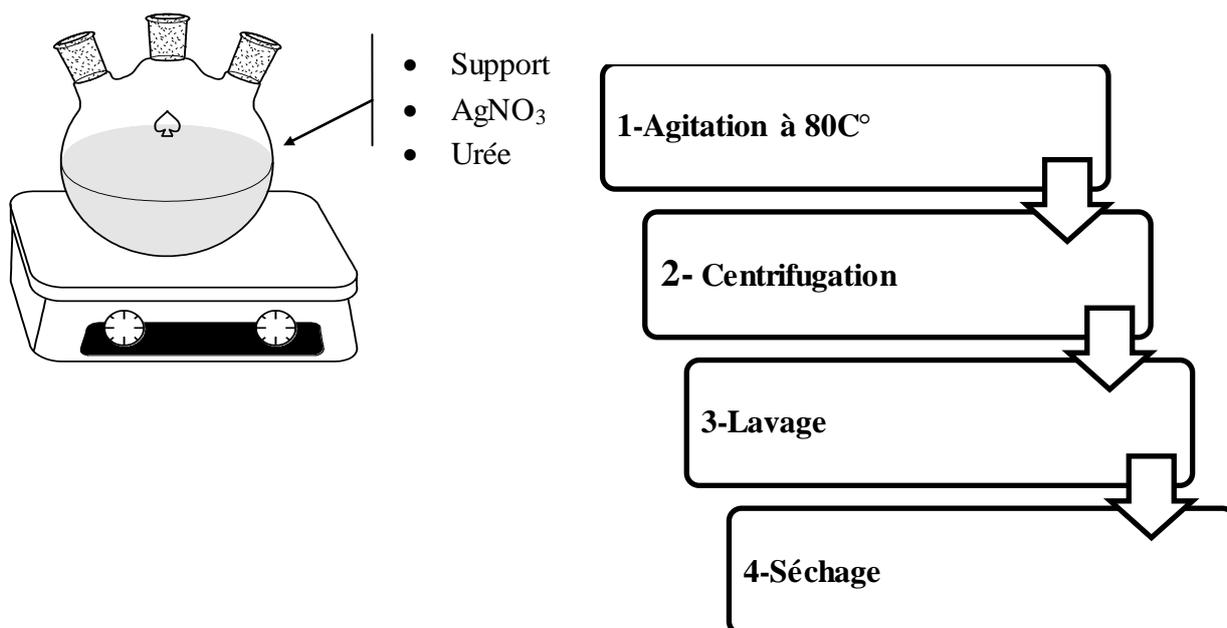


Figure 9 : Etapes de préparation des catalyseurs par (DPU)

Afin de préparer 2 g de catalyseur avec différents teneurs en argent : 0,5% ; 2% et 5%. On a suivi le protocole suivant :

- 1,98 g du support sont mis dans un ballon tricolle avec 200 mL d'eau distillée et laissées sous agitation à 80 C°.
- Ensuite, on ajoute le volume nécessaire de la solution mère de AgNO₃ (10⁻² M) et 1,26 g d'urée au mélange ; le tout est fermé et laissé sous agitation .
- Au bout de 16h, le solide est récupéré, lavé avec de l'eau distillée (quatre fois) puis séché pendant une nuit dans l'étuve à 80°C.

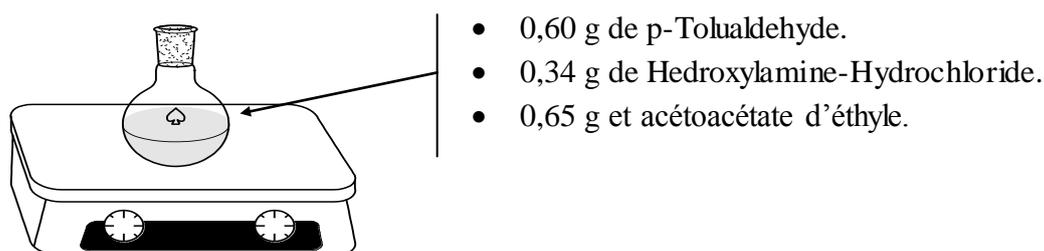
Par cette méthode on a préparé les catalyseurs suivants : **0,5%Ag/Argile, 2%Ag/Argile, 5%Ag/Argile, 0,5%Ag/TiO₂, 2%Ag/TiO₂, 5%Ag/TiO₂.**

II.5. Synthèse d'izoxazole-5(4H)-ones par procédé one pot:

Dans un ballon de 25 mL on mélange les constituants suivant:

- 0,60 g de p-Tolualdehyde,
- 0,34 g de Hydroxylamine-Hydrochloride,
- 0,65 g et acétoacétate d'éthyle,
- 0,004 g du catalyseur,

Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h, ensuite le solide de couleur (jaune) est filtré et séché sous air.



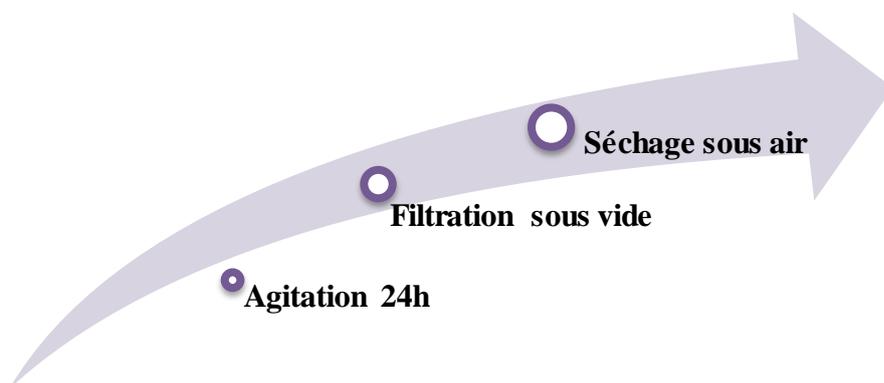


Figure 10 : Etapes de synthèse d'izoxazole-5(4H)-ones

II.6.Calculs des rendements :

Le calcul de rendements se fait par la relation suivante :

$$R = \frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} * 100$$

Masse théorique = masse molaire * le nombre de mole

Masse théorique = $201,8 * 0,005 = 1,009$ g

Références bibliographiques :

- [1] B. Amel in *Caracterisation de la bentonite intercalée au chrome (III) et au cuivre (II) application au traitement des eaux usées*, Vol. Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen, **2001**.
- [2] H. CHAKER in *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*, Vol. **2016**.
- [3] J. Iupac, *Pure Appl. Chem* **1972**, 31, 578.
- [4] L. Michot and F. Villieras, *Developments in Clay Science* **2006**, 1, 965-978.
- [5] W. Liu, J. Gao, F. Zhang and G. Zhang, *Materials transactions* **2007**, 48, 2464-2466.
- [6] A. ABDELALI, **2011**.

Chapitre III

Résultats et Discussions

L'objectif de cette partie est l'étude des propriétés des matériaux préparés par caractérisation de ces derniers en employant différentes techniques : DRX, BET, IR. Ainsi que l'étude de l'activité catalytique de ces matériaux dans la réaction de synthèse d'izoxazole 5(4H)-ones.

III.1.Caractérisation matériaux préparés :

III.1.a. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR) :

Les spectres obtenus par caractérisation par IR sont montrés dans la figure 1.

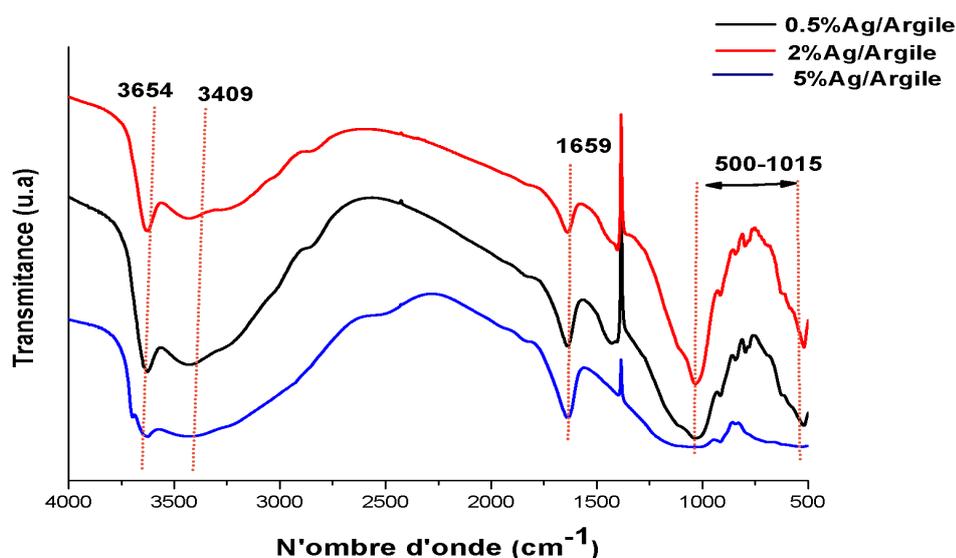


Figure 1 : Spectre Infrarouge des catalyseurs : 0,5%Ag/Argile, 2%Ag/Argile et 5%Ag/Argile.

Les spectres IR de tout les catalyseurs présentent deux bandes attribuées à la vibration d'élongation de la liaison O-H; situées à 3654 cm^{-1} et 3409 cm^{-1} liées à l'aluminium octaédrique^[1]. Par ailleurs, la bande située à 1659 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de liaison O-H (vibration de déformation) des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets^[2].

Les bandes qui se situent à 554 cm^{-1} et 1015 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O dans les couches tétraédriques^[1].

Enfin, la vibration de la liaison Si-O-M (M :Mg, Al ou Fe) présente en position octaédrique est située entre 450 et 550 cm^{-1} ^[1].

III.1.b. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les spectres des quatre matériaux préparés sont présentés sur les figures 2, 3.

Nous voyons sur le spectre DRX du TiO₂ (P25, Nanotubes) les raies Caractéristiques de la phase anatase situées à $2\theta=24,56$; 38 ; $48,48$; $55,5$ et $62,76^\circ$ ^[3]. Nous observons également les raies de la phase rutile à $2\theta=28$ et 36° (Fig 2.a)^[3].

Nous pouvons voir les pics du TiO₂ (SG, Nanotubes) caractéristiques de la phase anatase à $2\theta = 24,41 ; 37,52 ; 48,21 ; 62^\circ$ et de rutile à $2\theta = 38$ et $54,36^\circ$ (Fig 2.b) [4].

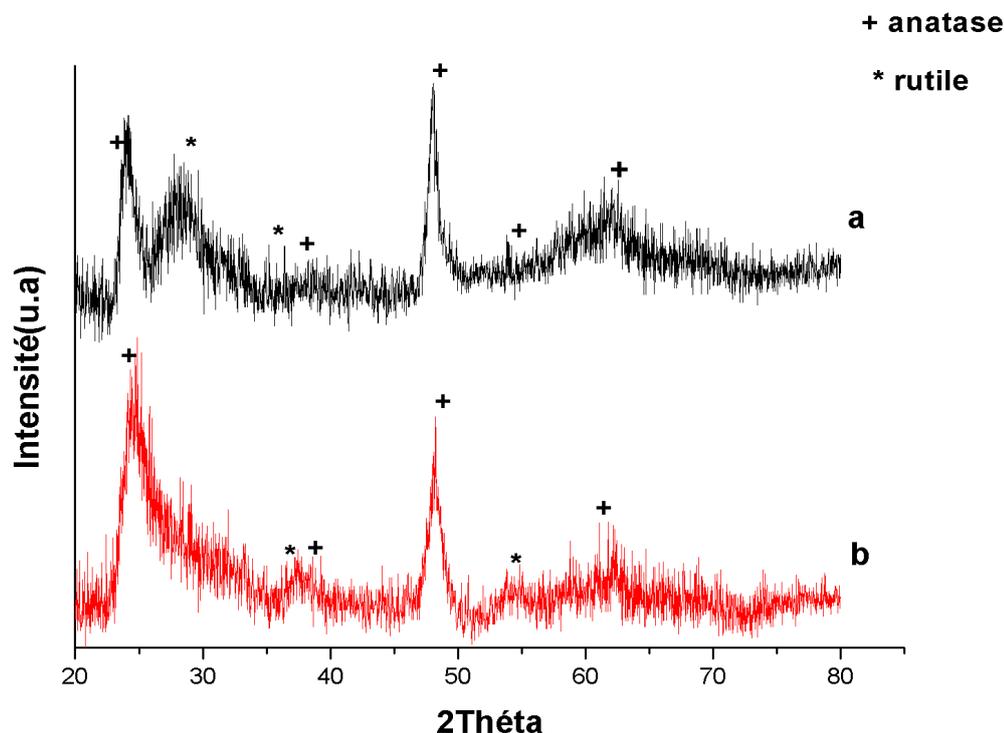


Figure 2 : Diffractogrames DRX des catalyseurs : (a) TiO₂ (P25,Nanotubes) (b) TiO₂ (SG).

La Figure. 3 montre le spectre DRX de la bentonite acidifiée. Nous constatons des pics situés à $2\theta = 26,82 ; 34,49$ et $61,26^\circ$ caractéristiques de la phase Illite ($2K_2O.3MgO.Al_2O_3.24SiO_2.12H_2O$). Cependant, le pic centré à $2\theta = 53,65^\circ$ résulte de la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [5].

Enfin, le pic situé à $2\theta = 6,40^\circ$ est l'identité de la bentonite et à travers sa position nous avons pu calculer la distance réticulaire d_{001} à travers la relation de Bragg ($2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$). Nous avons trouvé une distance interfoliaire de l'ordre de 13,8 Å qui est proche de celles trouvées par d'autres membre de notre laboratoire [6].

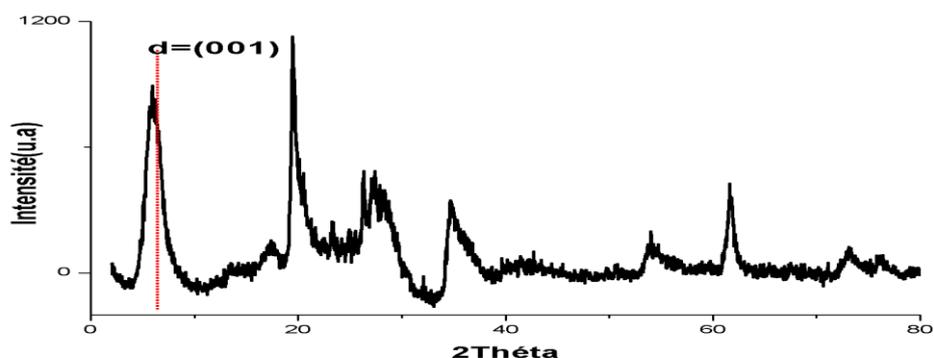


Figure 3 : Diffractogramme DRX de la Bentonite

III.1.c. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

La caractérisation des supports par BET nous permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux; ainsi que le diamètre des pores de chaque support ^[7]. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 1.

Tableau1. Propriétés structurales des matériaux préparés

supports	$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	$S_{B.JHD}(m^2.g^{-1})$	Volume poreux (cc/g)	Diamètre des pores (nm)
Argile	187	133	0,18	3,9
TiO ₂ (SG, nanotubes)	173	80	0,12	3,2
TiO ₂ (P25, nanotubes)	154	150,8	0,33	3,5

La figure 4 regroupe les isothermes des catalyseurs :TiO₂ (P25, Nanotubes), Argile et TiO₂ (SG, Nanotubes).

Selon la classification de L'IUPAC , les isothermes d'adsorption et de désorption sont de type IV incluant les micropores et les mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire, avec une boucle hystérésis de P/P₀ comprise entre 0,4 et 1,0.

Dans le cas de l'argile (**fig 4.a**), la boucle hystérésis dans ce cas est de type H3 qui est observée pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme^[8], et nous remarquons une surface spécifique important par rapport les autres supports.

Une boucle hystérésis entre (0,05-1,0) dans le cas de TiO₂ (SG, Nanotubes) (**Fig.4.b**) et entre (0,02-1,0) de TiO₂ (P25, Nanotubes) (**Fig 4.c**), les deux cas et de type H3 qui est observée pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme^[8].

Nous remarquons que la distribution des pores pour le catalyseur TiO₂ (SG, Nanotubes) est homogène (monodale) par contre dans le cas du TiO₂ (P25, nanotubes) est hétérogène (bimodale). Les surfaces de ces deux oxydes sont très proches de l'ordre de 154-173 m².g⁻¹ pour TiO₂ (SG, Nanotubes) et TiO₂ (P25, nanotubes), respectivement. Une augmentation trois fois de la surface du TiO₂ (P25, nanotubes) par apport à la surface initiale de la P25 qui est de l'ordre de 41 m².g⁻¹ ^[11]. En revanche, pour le TiO₂ (SG, Nanotubes) une faible augmentation de la surface est obtenue ; elle passe de 148 m².g⁻¹ ^[11] pour TiO₂ (SG) à 173 m².g⁻¹ pour TiO₂ (SG, Nanotubes)

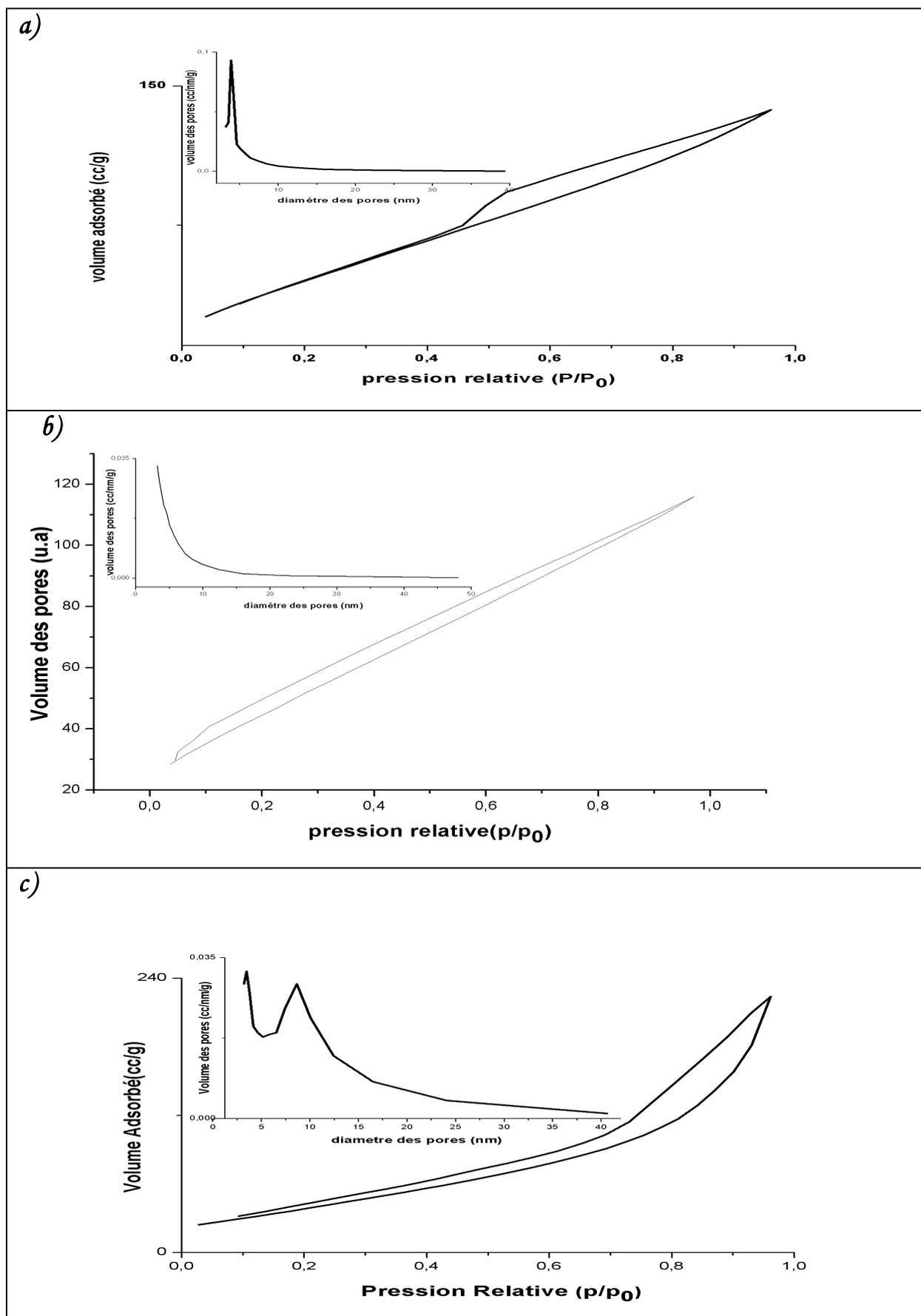


Figure 4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de tailles des matériaux :(a) Argile, (b) TiO₂ (SG, Nanotubes), (c) TiO₂ (P25, Nanotubes).

III.2. Résultats des tests catalytiques :

L'objectif principal de notre travail a été initialement la préparation des catalyseurs à base d'argent pour les utiliser dans la synthèse d'isoxazole -5(4H)-one. Dans cette partie nous avons essentiellement étudié :

- ✓ L'influence de la nature du support utilisé sur le rendement.
- ✓ L'influence de la teneur en Ag sur le rendement de la synthèse.

La synthèse du 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)- Isoxazol-5 (4H) -ones a été effectué dans les conditions citées dans le chapitre II.

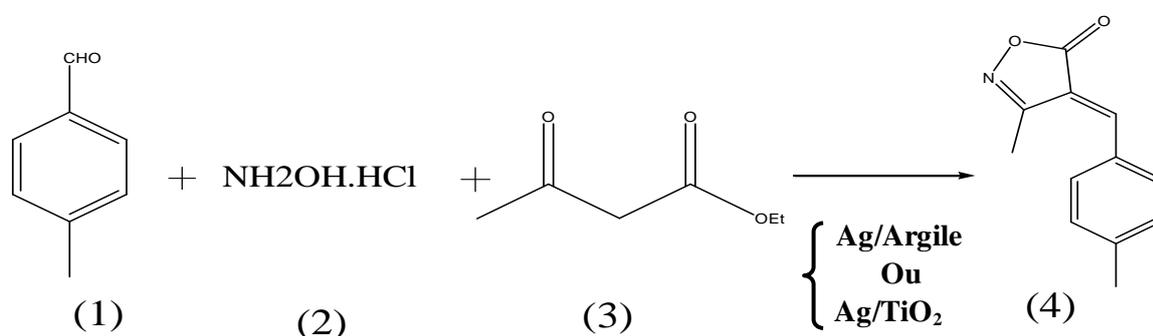


Figure 5 : Synthèse du 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène) -Isoxazol-5 (4H) -ones

- (1) : 4-Méthylbenzaldéhyde ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$).
 (2) : Hydroxylamine-Hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$).
 (3) : Acétoacétate d'éthyle ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$).
 (4) : 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)- Isoxazol-5 (4H) -ones.

III.2.1. Effet du catalyseur:

Le tableau 2 regroupe les résultats des rendements obtenus en faisant la réaction à blanc (en absence du catalyseur) et en utilisant les supports seuls. Nous avons obtenu un rendement de l'ordre de 17,8% en absence du catalyseur. En revanche, la présence du catalyseur entraîne une diminution du rendement de la réaction notamment pour les oxydes de titane (10-15%). La Bentonite garde une faible activité par rapport aux autres supports oxydes ($\approx 18\%$).

Tableau 2. Effet de la présence du catalyseur sur le rendement.

Catalyseurs	Rendements (%)
/	17,8
Bentonite	18,3
TiO ₂ (SG, nanotubes)	15
TiO ₂ (P25, nanotubes)	10

III.2.a.c. Réaction avec les catalyseurs à base d'argent :

La figure 6 montre les histogrammes des rendements obtenus pour les catalyseurs Ag/Bentonite à différentes teneurs en Ag. Nous constatons qu'avec l'augmentation de la teneur en Ag entraîne l'augmentation du rendement. Il passe de 36,3% pour une teneur de 0,5% en Ag à 42,6% pour 2% en Ag et atteint son maximum avec une teneur de 5% en Ag ; une valeur de l'ordre de 89% est obtenue. Nous pouvons expliquer ce résultat par l'augmentation du nombre de sites actifs qui augmente avec l'augmentation de la teneur en Ag [9].

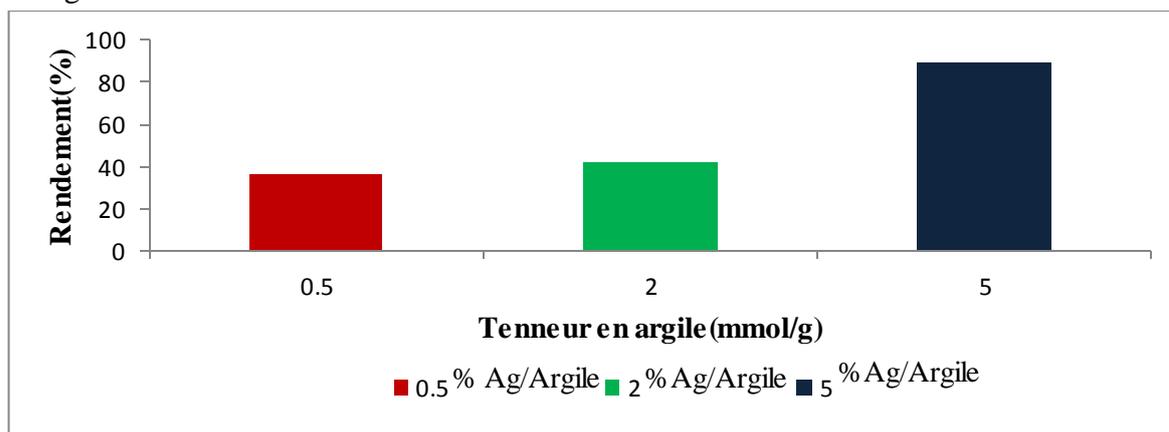


Figure 6 : Activité des catalyseurs Ag/Bentonite dans la synthèse du 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)- Isoxazol-5 (4H) ones.

Tableau 3 .Effet de la présence du Ag/Bentonite sur le rendement

Catalyseur	Teneur(%)	Rendement(%)
Ag/Bentonite	0,5	36,3
	2	42,6
	5	89,1

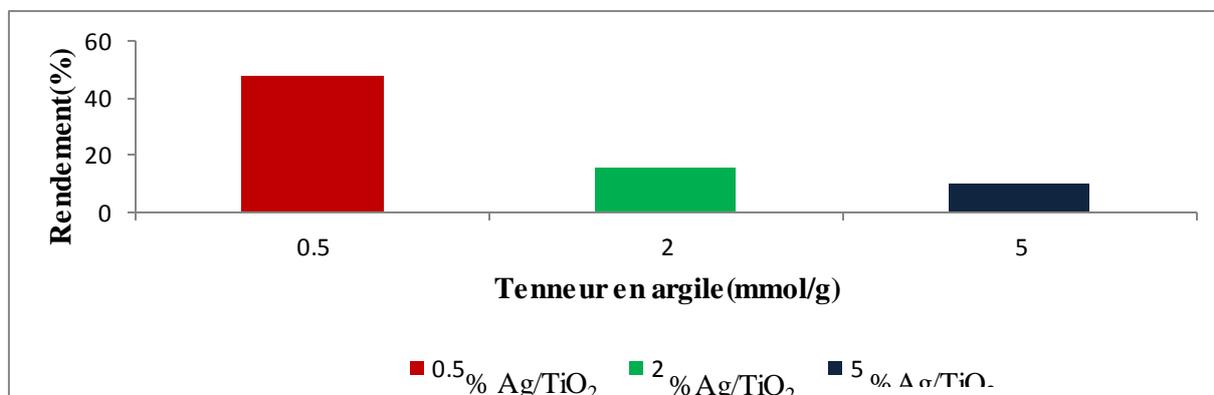


Figure 7 : Activité des catalyseurs Ag/TiO₂ (P25, Nanotubes) dans la synthèse du 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)- Isoxazol-5 (4H) ones.

Tableau4 .Effet de la présence du Ag/TiO₂ sur le rendement

Catalyseur	Teneur(%)	Rendement(%)
Ag/TiO ₂ (P25, Nanotube)	0,5	48
	2	16
	5	10

La figure 7 présente les résultats obtenus de la réaction de synthèse du 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)-Isoxazol-5(4H)-ones. Nous constatons que le meilleur rendement été obtenu avec 0,5%Ag/TiO₂ (la teneur la plus faible) et qu'avec l'augmentation de la teneur une diminution remarquable de l'activité catalytique est obtenue. Le rendement passe de 48 % pour 0,5%Ag/TiO₂ (P25, Nanotubes) à 16% et 10% pour 2%Ag/TiO₂ (P25, Nanotubes) et 5%Ag/TiO₂ (P25, Nanotubes), respectivement.

Nous pouvons expliquer ces résultats par le faite qu'à faible teneur en Ag les particules d'Ag sont bien distribuées à la surface du support et possèdent des tailles plus réduites. En revanche, si la teneur en métal augmente des tailles plus importantes peuvent être obtenues et ceci est dû à l'agglomération des particules d'argent à la surface du support.

Nous proposons le mécanisme présenté dans la figure 8 pour expliquer la formation de l'hétérocycle en présence du catalyseur.

Enfin, nous pouvons conclure que l'ajout des nanoparticules d'argent entraîne une augmentation du rendement.

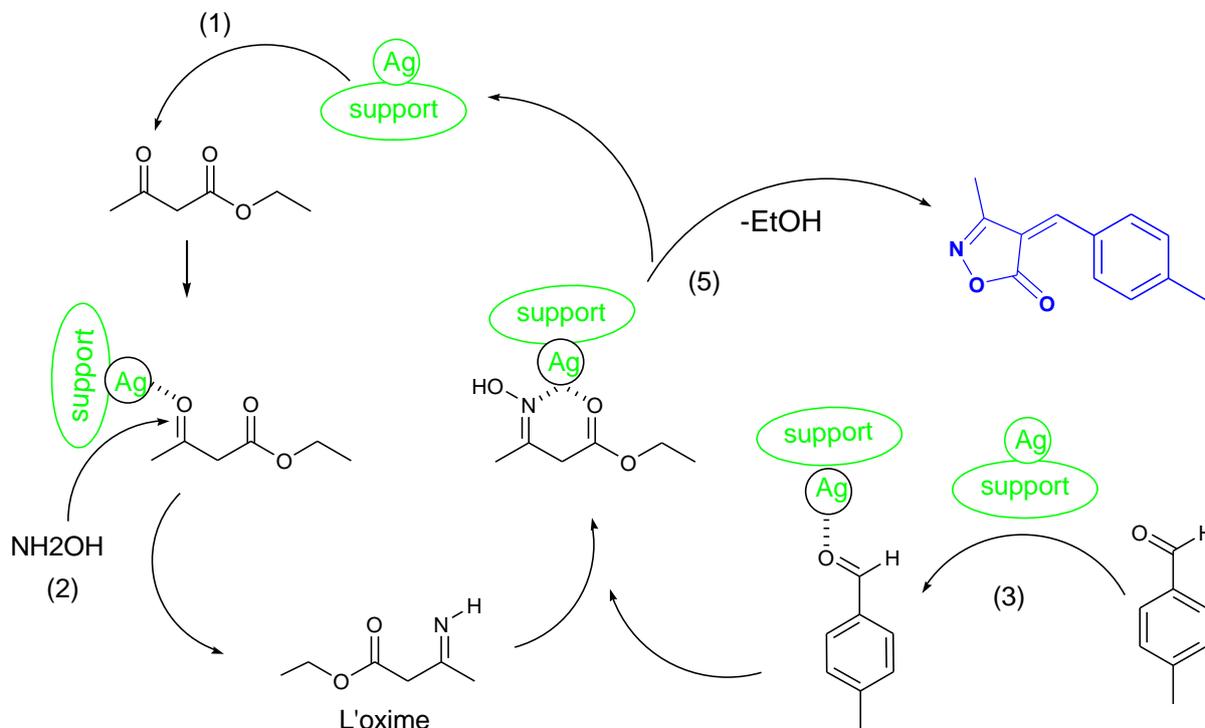
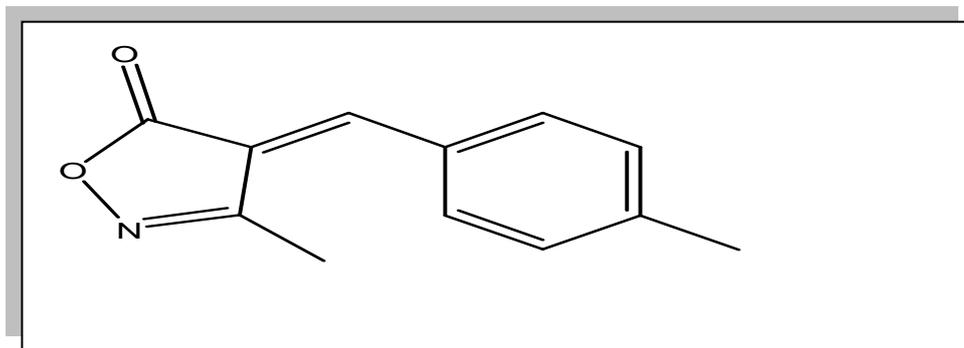


Figure 8. Mécanisme proposé pour la formation du 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)-Isoxazol-5 (4H) -ones.

III.2.b. Caractérisation de 3-méthyl-4-(4-méthyl-benzylméthylène)- Isoxazol-5 (4H) –ones par RMN :

Masse molaire 201,08 g/mol (C₁₂H₁₁NO₂).

Aspect : Solide jaune.

Le point d'ébullition 132-133°C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 8,21-8,19 (2H, d, J = 8,00 Hz, H_{arom}); 7,31 (1H, s, CH); 7,25-7,23 (2H, d, J = 8,00 Hz, H_{arom}); 2,37 (3H, s, CH₃); 2,21 (3H, s, CH₃) ppm.

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 168,22; 161,23; 149,99; 145,73; 2C 134,15; 2C 129,89; 22,07; 11,64 ppm.

IR (ν_{max} cm⁻¹): 1730,40; 1698,34; 1169,28.

Références bibliographiques :

- [1] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances* **2015**, 5, 29167-29178.
- [2] A. DALI, **2011**.
- [3] W. Liu, J. Gao, F. Zhang and G. Zhang, *Materials transactions* **2007**, 48, 2464-2466.
- [4] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 2904-2939.
- [5] B. Makhoukhi and M. A. Didi in *Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles*, Vol. thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, **2008**.
- [6] N. BELAIDI, **2010**.
- [7] C. E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, Office des publications universitaires, **2004**, p.
- [8] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienjewska, *Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem* **1972**, 31, 578.
- [9] A. B. Rikani and D. Setamdideh, *Oriental Journal of Chemistry* **2016**, 32, 1433-1437.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre bute comme nous l'avions défini est basé sur la préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur Argile et TiO_2 (P25, Nanotubes) avec différentes teneurs en Ag (0,5 % ; 2% ; 5%), puis les appliqués dans la synthèse d'isoxazole-5(4H)-one.

Les résultats de la caractérisation montrent que la préparation des catalyseurs monométalliques par DPU semble être la bonne méthode de préparation de ce type de catalyseurs ; si l'on juge par l'activité de ces catalyseurs qui s'améliore avec la présence des nanoparticules d'argent.

La caractérisation par DRX des matériaux préparés a révélé un espace interfoliaire de l'ordre de $13,8\text{\AA}$, et une diminution de la cristallinité du TiO_2 (SG, Nanotubes) et TiO_2 (P25, Nanotubes) en les comparant avec les matériaux initiaux.

L'analyse BET de nos matériaux montre que les matériaux que nous avons préparés ont des surfaces importantes ($150\text{-}180\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Les résultats de la réaction de synthèse d'isoxazolone montrent que 5%Ag/Argile et 2% Ag/ TiO_2 conduisent à des rendements plus importants (de l'ordre 89,1% ; 42,6%) respectivement.

Suivant la nature du support nous avons un comportement différent de l'activité catalytique ; avec le catalyseur Ag/Argile le rendement s'améliore avec la teneur en Ag (phase active). Par contre pour le catalyseur Ag/ TiO_2 la faible teneur en Ag est responsable de la bonne activité de ce catalyseur.